

27.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

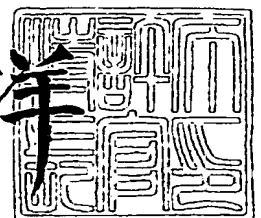
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 4 2 7 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 4 2 7 5]

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2 0 0 5 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 113MS0592
【提出日】 平成16年 3月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合
 研究所関西センター内
 【氏名】 松本 一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合
 研究所関西センター内
 【氏名】 周 志彬
【特許出願人】
 【識別番号】 301021533
 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
 【代表者】 理事長 吉川 弘之
 【連絡先】 072-751-9681
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 19076
 【出願日】 平成16年 1月27日
【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度新エネルギー産業技術総合開発
機構「燃料電池自動車等用リチウム電池技術開発 高性能リチウ
ム電池要素技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30
条の適用を受けるもの」
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

$[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ (式中、 n は 2、3 または 4 を示す) で表される少なくとも 1 種のアニオンと少なくとも 1 種の有機オニウムイオンからなるイオン性液体。

【請求項 2】

アニオンが $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ および／または $[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]^-$ である請求項 1 に記載のイオン性液体。

【請求項 3】

アニオンが $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ である請求項 1 に記載のイオン性液体。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載のイオン性液体を含む電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】

請求項 2 または 3 に記載のイオン性液体を含む、リチウム電池。

【請求項 6】

$[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ (式中、 n は 2、3 または 4 を示す) で表される少なくとも 1 種のアニオンをアニオン成分として含む化合物と少なくとも 1 種の有機オニウム化合物を含む化合物を混合することを特徴とするイオン性液体の製造法。

【書類名】明細書

【発明の名称】イオン性液体

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン性液体に関し、詳しくは低粘度及び低融点かつ高い導電性を有するイオン性液体に関する。また、本発明は該イオン性液体を含むリチウム電池（特にリチウム二次電池）及び電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

イオン性液体は、リチウム二次電池、太陽電池、アクチュエータ及び電気二重層キャパシタなどの各種電気化学デバイス用の電解質、反応媒体、有機合成の触媒としての応用可能性のためにここ数年特別な注目を集めてきた。従来の有機液体電解質と比較して、イオン性液体の電解質としての主な利点は、不燃性、不揮発性及び高い熱安定性である。現在までに報告されているほとんどのイオン性液体において、

イオン性液体のアニオンとしては、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド($[(CF_3SO_2)_2N]^-$)とテトラフルオロボレート(BF_4^-)がその高い電気化学的安定性及び熱安定性のために注目されている（特許文献1，2）。

【0003】

しかしながら、これらのアニオンを含むイオン性液体は、特に低温での低い導電性などの問題があった。

【特許文献1】特開2002-099001

【特許文献2】特開2003-331918

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、アニオン成分を改良することで、低粘度及び低融点かつ高い導電性を有するイオン性液体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、 $[BF_3(C_nF_{2n+1})]^-$ （式中、 n は2、3または4を示す）で表される少なくとも1種のアニオンあるいは該アニオンを含む固体の塩類を用いてイオン性液体を製造することで、低粘度、低融点かつ低温での高い導電性を有するイオン性液体が得られることを見出した。

【0006】

即ち、本発明は、以下のイオン性液体及びそのアニオン、その製造法並びにこれを用いたリチウム電池及びキャパシタを提供するものである。

1. $[BF_3(C_nF_{2n+1})]^-$ （式中、 n は2、3または4を示す）で表される少なくとも1種のアニオンと少なくとも1種の有機オニウムイオンからなるイオン性液体。
2. アニオンが $[BF_3(C_2F_5)]^-$ および／または $[BF_3(C_3F_7)]^-$ である項1に記載のイオン性液体。
3. アニオンが $[BF_3(C_2F_5)]^-$ である項1に記載のイオン性液体。
4. 項2または3に記載のイオン性液体を含む電気二重層キャパシタ。
5. 項2または3に記載のイオン性液体を含む、リチウム電池。
6. $[BF_3(C_nF_{2n+1})]^-$ （式中、 n は2、3または4を示す）で表される少なくとも1種のアニオンをアニオン成分として含む化合物と少なくとも1種の有機オニウム化合物を含む化合物を混合することを特徴とするイオン性液体の製造法。

【0007】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0008】

本発明で使用するイオン性液体の融点は、通常150℃以下、好ましくは80℃以下、

より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは40℃以下、特に25℃以下である。例えば燃料電池に使用する場合には100℃以下のイオン性液体を広く使用することができる。一方、太陽電池、リチウム電池、キャパシタなどのエネルギーデバイス、エレクトロクロミックデバイス、電気化学センサーなどの電気化学デバイスではイオン性液体の融点は室温(25℃)以下が好ましく、特に0℃以下であるのがさらに好ましい。

【0009】

本発明は、イオン性液体のアニオン成分として $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ 、 $[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]^-$ (即ち $[\text{BF}_3(\text{n}-\text{C}_3\text{F}_7)]^-$ と $[\text{BF}_3(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_7)]^-$)及び $[\text{BF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)]^-$ (即ち $[\text{BF}_3(\text{n}-\text{C}_4\text{F}_9)]^-$ と $[\text{BF}_3(\text{i}-\text{C}_4\text{F}_9)]^-$ と $[\text{BF}_3(\text{sec}-\text{C}_4\text{F}_9)]^-$ と $[\text{BF}_3(\text{tert}-\text{C}_4\text{F}_9)]^-$)からなる群から選ばれる少なくとも1種、好ましくは $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ および/または $[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]^-$ (即ち $[\text{BF}_3(\text{n}-\text{C}_3\text{F}_7)]^-$ と $[\text{BF}_3(\text{i}-\text{C}_3\text{F}_7)]^-$)、より好ましくは $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$ を使用する。該アニオンは公知化合物であり、例えばZhi-Bin Zhou, Masayuki Takeda, Makoto Ue, J. Fluorine. Chem., 123 (2003) 127.に記載されている。本発明のイオン性液体は、1種のアニオン成分からなるものであってもよく、2種以上のアニオン成分を使用し、融点をさらに下げることが可能である。

【0010】

イオン性液体を製造する場合、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ (式中、nは2、3または4を示す)で表される少なくとも1種のアニオンとアルカリ金属イオン(Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ など)、アルカリ土類金属イオン(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} など)、 H^+ , Bu_3Sn^+ などのカチオン成分との塩を有機オニウム化合物と混合し、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ (式中、nは2、3または4を示す)と有機オニウムイオンからなるイオン性液体を分離することにより製造できる。例えば、イオン交換樹脂を通すことにより得られる $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^- \text{H}^+$ (式中、nは2、3または4を示す)の塩と、(有機オニウム) $^+(\text{OH})^-$ の塩を混合し、水を除くことにより、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ (式中、nは2、3または4を示す)と有機オニウムイオンからなるイオン性液体を好ましく得ることができる。イオン性液体を得るための塩交換反応は、所望の溶融塩が抽出可能である場合には、溶媒抽出法により行うことができる。

【0011】

有機オニウムイオンとしては、アンモニウム、グアニジニウム、フォスフォニウム、オキシニウム、スルホニウムが例示され、好ましくはアンモニウム、グアニジニウム、フォスフォニウム、スルホニウム、より好ましくはアンモニウム、グアニジニウム、フォスフォニウム、特に好ましくはアンモニウムが挙げられる。

【0012】

有機オニウムイオンは、1種のみを使用してもよいが、2種以上の有機オニウムイオンを組み合わせることで、さらにイオン性液体の融点を低下させ、さらに粘度を下げることも可能である。

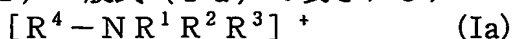
【0013】

また、イオン性液体のアニオンとしては、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ (式中、nは2、3または4を示す)を使用するが、 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ (式中、nは2、3または4を示す)が主成分である限り、他のアニオンを配合することもできる。

【0014】

各有機オニウム化合物を以下に例示する：

(1) 一般式(Ia)で表されるアンモニウム



〔式(I)中、 R^1 , R^2 , R^3 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ポリエーテル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラールキル基、アルコキシアルキル基または複素環基を示し、式(Ia)において R^1 及び R^2 は窒素原子と一緒に5～8員環の置換されていてもよい含窒素複素環基を形成してもよい。〕

【0015】

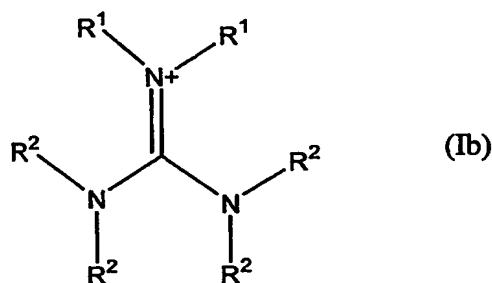
R^4 はアルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ポリエーテル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラールキル基またはアルコキシアルキル基；酸

化還元性を有する機能性有機官能基；または揮発性有機溶媒に由来する基を示す。]

(2) 一般式 (Ib) で表されるグアニジニウム

【0016】

【化1】



【0017】

(式中、 R^1 、 R^2 は、式 (Ia) における定義と同じである。)

(3) 一般式 (Ic) で表されるフォスホニウム

$[R^4-PR^1R^2R^3]^+$ (Ic)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、式 (Ia) における定義と同じである。但し、 R^1 及び R^2 はリン原子と一緒になって5～8員環の置換されていてもよい含リン複素環基を形成してもよい。〕

(4) 一般式 (Id) で表されるオキシニウム

$[R^4-OR^1R^2]^+$ (Id)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 は、式 (Ia) における定義と同じである。但し、 R^1 及び R^2 は酸素原子と一緒になって5～8員環の置換されていてもよい含酸素複素環基を形成してもよい。〕

(5) 一般式 (Ie) で表されるスルホニウム

$[R^4-SR^1R^2]^+$ (Ie)

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 は、式 (Ia) における定義と同じである。但し、 R^1 及び R^2 は硫黄原子と一緒になって5～8員環の置換されていてもよい含硫黄複素環基を形成してもよい。〕

なお、有機オニウム化合物としては、有機オニウムカチオンと、ハロゲンイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンなどからなる塩が例示される。

【0018】

イオン性液体を製造する場合、 $[BF_3(C_nF_{2n+1})]^-$ (式中、 n は2、3または4を示す) で表される少なくとも1種のアニオン (例えば銀塩、カルシウム塩、バリウム塩) と有機オニウムイオン (例えばハロゲン化物塩、硫酸塩) の各カウンターイオンによりハロゲン化銀、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの難溶性塩を形成させて除去するようにしてもよい。

【0019】

アルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -e- c -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシルなどの炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3の直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。

【0020】

ハロアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子 (塩素、臭素、フッ素、ヨウ素)、特にフッ素原子で置換された炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3のハロアルキル基が挙げられる。

【0021】

アルコキシ基としては（O-上記アルキル）構造を有する炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基が挙げられる。

【0022】

アルキルチオ基としては、（S-上記アルキル）構造を有する炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基が挙げられる。

【0023】

アリール基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基、エチルフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基などの炭素数6～14、好ましくは炭素数6～10のアリール基が挙げられる。

【0024】

アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチルなどの炭素数7～15のアラルキル基が挙げられる。

【0025】

アルコキシアルキル基のアルコキシ基及びアルキル基は前記と同様であり、直鎖又は分枝を有する炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3の直鎖又は分枝を有するアルコキシ基で置換された直鎖又は分枝を有する炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6、特に1～3のアルキル基が挙げられ、特にメトキシメチル基(CH₂OCH₃)、メトキシエチル基(CH₂CH₂OCH₃)、エトキシメチル基(CH₂OCH₂CH₃)、エトキシエチル基(CH₂CH₂OCH₂CH₃)が例示される。

【0026】

ポリエーテル基としては、-(CH₂)_{n1}-O-(CH₂CH₂O)_{n2}-(C₁-C₄アルキル)、または、-(CH₂)_{n1}-O-(CH₂CH(CH₃)O)_{n2}-(C₁-C₄アルキル)で表される基が挙げられ、n₁は1～4の整数、n₂は1～4の整数、C₁-C₄アルキルとしては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルが例示される。

【0027】

また、R¹とR²は、これらが結合している窒素原子と一緒にあって、5～8員環、好ましくは5員環または6員環の含窒素複素環基（ピロリジニウム、ピペリジニウム、ピロリニウム、ピリジニウム等）を形成してもよい。

【0028】

アリール基、アラルキル基の置換基としては、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、水酸基、メトキシ基、ニトロ基、アセチル基、アセチルアミノ基などが挙げられる。

【0029】

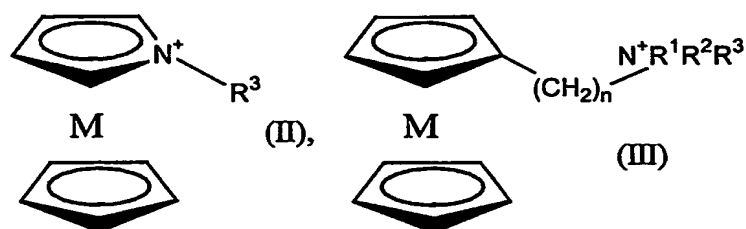
前記アルキル基、アルケニル基の任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-CO-、を1個または複数個介在させて、エーテル、エステルまたはケトン構造としてもよい。

【0030】

R⁴が酸化還元性を有する機能性有機官能基である式(I)のイオン性液体としては、具体的には以下の式(II)～(VIII)の化合物が例示される。

【0031】

【化2】

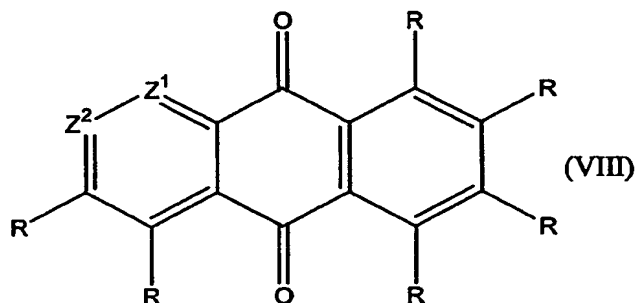
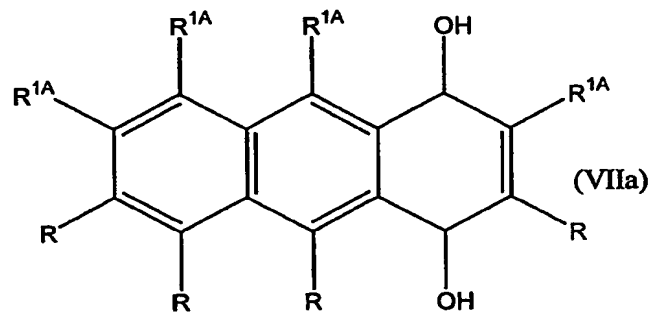
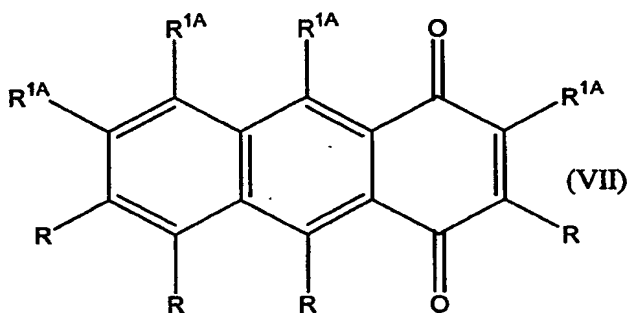
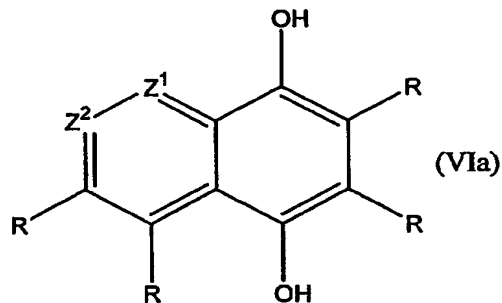
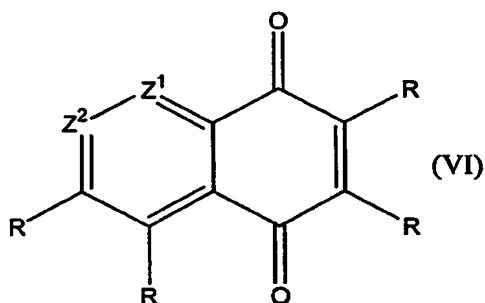
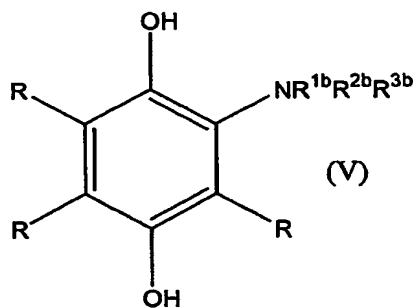
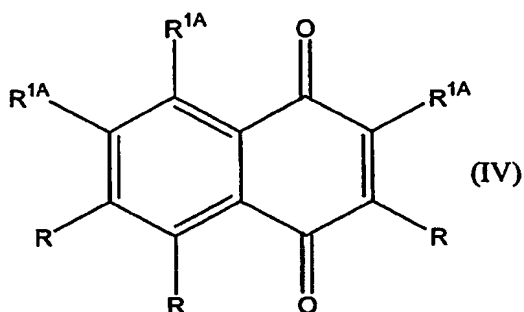


【0032】

(式中、 n は0又は1を示す。 M は、遷移金属を示す。 R^1 , R^2 , R^3 は、同一又は異なって、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 R^1 及び R^2 は窒素原子と一緒にあって、5～8員環の含窒素環式基を形成してもよい。)

【0033】

【化3】



【0034】

(式中、 R は同一又は異なって、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、ヒドロキシ基、カルボキシル (COOH) 基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ (CN) 基、アセチルアミノ基、フェニル基、ベンジル基またはパーフルオロ

アルキル基を示すか、あるいは隣接する2つのRはそれらが結合する炭素原子と一緒にあって、ベンゼン環を形成してもよい。

【0035】

複数の R^{1a} の1つは、 $NR^{1b}R^{2b}R^{3b}$ を示し、その他は同一または異なってRを示す。 R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} は、同一又は異なって、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基またはアルコシアルキル基を示し、 R^{1b} 及び R^{2b} は窒素原子と一緒にあって、5～8員環の含窒素環式基を形成してもよい。

【0036】

Z^1 及び Z^2 は、一方がCHを示し、他方が N^+-R^3 (R^3 は前記に定義されるとおりである)を示す。]

Mは、遷移金属原子、例えばFe, Co, Ni, Zn, Cu, Cr, V, Cd, As, Mn, Ti, Zr, Sn, Ag, In, Hg, W, Pt, Au, Ga, Ge, Ru、を示し、好ましくはFeである。

【0037】

ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

【0038】

アルカノイル基としては、アセチル、プロピオニル、ブチリル等の、式： $-CO-$ (アルキル) (アルキルは前記に定義されるとおりである。) で表される炭素数2～21の直鎖又は分枝を有するアルカノイル基が挙げられる。

【0039】

アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニルなどの式： $-CO-O$ (アルキル) (アルキルは前記に定義されるとおりである。) で表される炭素数2～21の直鎖又は分枝を有するアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0040】

パーフルオロアルキル基としては、前記アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換された基が例示され、たとえば C_nF_{2n+1} (nは1～20の整数を示す) で表される基が例示される。

【0041】

R^4 が揮発性有機溶媒に由来する基である場合のカチオン性基は有機溶媒に必要な応じてアルキレン基を介して導入される。有機溶媒としては、常圧での沸点が $-100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ であって、常温で固体または液体の化合物が例示され、具体的には以下の化合物が例示される：

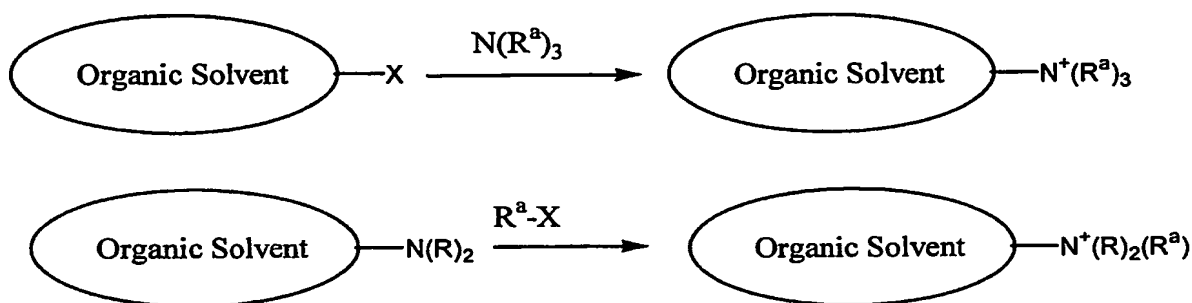
- ・エーテル類：ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジイソプロピルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、フェネトール、グアイアコールなど；
- ・アルキレングリコール類：エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなど；
- ・アルキレングリコールモノアルキルエーテル類：エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなど；
- ・アルキレングリコールジアルキルエーテル類：エチレングリコールジメチルエーテル(DME)、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど；
- ・エステル類：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル

ル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチルなど；

- ・ラクトン類：γ-ブチロラクトン (GBL) など
 - ・ケトン類：アセトン (ATN)、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなど；
 - ・ヘテロ芳香族炭化水素：ピリジンなど
 - ・脂環式炭化水素：シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど；
 - ・ヘテロ脂環式化合物：ジオキサン、モルホリン、ピロリジンなど；
 - ・スルフィド類：ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ-n-プロピルスルフィド、ジイソプロピルスルフィドなど；
 - ・炭酸エステル類：エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネートなど；
 - ・アルコール類；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなど；
- このような有機溶媒にカチオン性基を導入する方法としては、以下の方法が挙げられる。

【0042】

【化4】



【0043】

(式中、Organic Solventは、上記の有機溶媒を示し、 R^{a} は、置換基を有していてもよいアルキル基を示す。Rは、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を示す。Xは脱離基を示す。)

R, R^{a} で表される置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などの炭素数1~3のアルキル基が例示され、該アルキル基は、フッ素原子、メトキシ基、シアノ基などの基で置換されていてもよい。

【0044】

Xは脱離基を表し、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンサルホニル基、p-トルエンサルホニル基などが挙げられる。

【0045】

好ましい1つの実施形態において、本発明は、低沸点、高揮発性の溶媒に4級アンモニウム基を導入して、イオン性液体に導く。4級アンモニウム化は、上記のように、脱離基と第三級アミンを反応させて行っても良く、アミノ基を含む溶媒のアミノ基を四級化してもよい。

【0046】

上記のカチオン成分は、単一成分であってもよいが、2種以上の成分を組み合わせ使用しても良く、その配合比率は任意である。

【0047】

本発明で好適に使用できる有機アンモニウムイオンを例示すれば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラプロピルアンモニウムカチオン等の対称アンモニウムカチオン類；エチルトリメチルアンモニウムカチオン、ビニル

トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルメチルアンモニウムカチオン、トリエチルプロピルアンモニウムカチオン、ジエチルジメチルアンモニウムカチオン、トリブチルエチルアンモニウムカチオン、トリエチルイソプロピルアンモニウムカチオン、N、N-ジメチルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-エチルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムカチオン、N-メチル-N-エチルピペリジニウムカチオン、N-メチル-N-ピペリジニウムカチオン、N-メチル-N-ブチルピペリジニウムカチオン、トリエチルメトキシメチルアンモニウムカチオン、ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウム、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウム、ジエチルメチルメトキシメチルアンモニウム等の最短の置換基の炭素数が最長の置換基の炭素数の50%以上100%未満である(以下擬対称ともいう。)アンモニウムカチオン類;トリメチルプロピルアンモニウムカチオン、トリメチルイソプロピルアンモニウムカチオン、ブチルトリメチルアンモニウムカチオン、アリルトリメチルアンモニウムカチオン、ヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、オクチルトリメチルアンモニウムカチオン、ドデシルトリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルメトキシエトキシメチルアンモニウムカチオン、ジメチルジプロピルアンモニウムカチオン等の非対称アンモニウムカチオン類;ヘキサメトニウムカチオン等の2価アンモニウムカチオン類等を挙げることができる。

【0048】

本発明のイオン性液体は、リチウム塩などの電解質の溶解性が高く、しかも不燃性、低粘性であり、リチウム二次電池などのリチウム電池や電気二重層キャパシタにおいて、電解液の溶媒として好適に使用することができる。

【発明の効果】

【0049】

本発明のイオン性液体は、リチウム二次電池、燃料電池、太陽電池、電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイス、化学反応の溶剤、潤滑油として適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明する。

実施例1

(1) ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウムクロライド($C_{10}H_{21}N^{+}Cl^{-}$)の合成
原料として等モル量のアミン (diethylmethylaniline) とハロゲン置換エーテル化合物 (methoxyethylchloride) をアセトニトリルなどの適当な反応溶媒中で混合し、オートクレーブにてマイルドな条件で加温し12時間から72時間反応させる。反応後、生成する4級アンモニウム塩を適当な溶媒にて再結晶を行い、NMRにてジメチルエチルメトキシエチルアンモニウムクロライド($N_{10}H_{21}N^{+}Cl^{-}$)の生成を確認した。

【0051】

ここで得られたハロゲン化物を、アニオン交換樹脂にて水酸化物 ($N_{10}H_{21}N^{+}OH^{-}$) に転換した。

(2) アニオンの合成

K [$n-C_2F_5BF_3$]、K [$n-C_3F_7BF_3$]、K [$n-C_4F_9BF_3$]、を文献 (Zhi-Bin Zhou, Masayuki Takeda, Makoto Ue, J. Fluorine. Chem., 123 (2003) 127.) に記載のように調製し、文献 (S. Mori, K. Ida, and M. Ue, U S Pat. 4 892 944 (1990).) に記載のようにK [$n-C_2F_5BF_3$]、K [$n-C_3F_7BF_3$]、K [$n-C_4F_9BF_3$] をカチオン交換処理し、各々 $H_{solv} [n-C_2F_5BF_3]_{solv}$ 、 $H_{solv} [n-C_3F_7BF_3]_{solv}$ 、 $H_{solv} [n-C_4F_9BF_3]_{solv}$ の水溶液を得た。

(3) イオン性液体の合成

得られた $H_{solv} [n-C_2F_5BF_3]_{solv}$ 、 $H_{solv} [n-C_3F_7BF_3]_{solv}$ 、 $H_{solv} [n-C_4F_9BF_3]_{solv}$ の水溶液(50mmol)を使用の前に濾過し、等モルの($N_{10}H_{21}N^{+}OH^{-}$)水溶液で中和した。減圧下30~40℃で約20mlにまで濃縮し、下層のイオン性液体を分離し、脱イオン水(10ml)及びトルエン(20ml×2)で洗浄した。得られた下層のイオン性液体を60℃で12時間真空

下(0.03mmHg)で乾燥し、目的とするイオン性液体 $N_{102.122}[n-C_2F_5BF_3]$ 、 $N_{102.122}[n-C_3F_7BF_3]$ 、 $N_{102.122}[n-C_4F_9BF_3]$ を約80%、約87%、約90%で得た。

(4) $N_{102.122}[BF_4]$ の調製

$H_{solv.}[n-C_2F_5BF_3]_{solv}$ の代わりに $H_{solv.}[BF_4]_{solv}$ を使用する以外は上記(3)と同様にして、 $N_{102.122}[BF_4]$ を得た。

【0052】

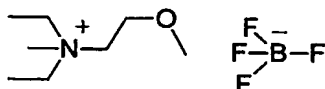
得られたイオン性液体の物性値を示す。

$N_{102.122}[BF_4]$

1H NMR(399.65 MHz/ acetone- d_6 , (ppm relative to internal TMS): 1.39 (t, $J=7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 3.18 (s, NCH_3), 3.38 (s, OCH_3), 3.58 (q, $J=7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 3.67 (t, $J=4.8$ Hz, OCH_2CH_2N), 3.88 (s, OCH_2CH_2N). Anal. Calc. for $C_8H_{20}BF_4NO$: C, 41.2; H, 8.7; N, 6.0. Found: C, 41.3; H, 8.5; N, 5.9%.

【0053】

【化5】



【0054】

$N_{102.122}[n-C_2F_5BF_3]$

1H NMR (399.65 MHz/ acetone- d_6 , (ppm relative to internal TMS): 1.41 (t, $J=7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 3.19 (s, NCH_3), 3.39 (s, OCH_3), 3.59 (q, $J=7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 3.67 (t, $J=4.8$ Hz, OCH_2CH_2N), 3.91 (s, OCH_2CH_2N).

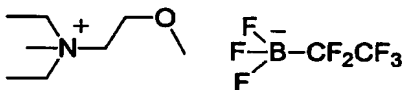
^{19}F NMR (376.05 MHz/acetone- d_6 , (ppm relative to external CCl_3F): -83.0 (s, CF_3), 135.8 (q, $^2J_{BF}=20.3$ Hz, CF_2), -152.8 (q, $^1J_{BF}=40.7$ Hz, BF_3).

^{11}B NMR (128.15 MHz/acetone- d_6 , (ppm relative to external $BF_3 \cdot Et_2O$): 0.149 (qt, $^1J_{BF}=40.8$ Hz, $^2J_{BF}=19.1$ Hz).

Anal. Calc. for $C_{10}H_{20}BF_8NO$: C, 36.1; H, 6.1; N, 4.2. Found: C, 36.4; H, 4.2; N, 6.0; N, 4.5 %.

【0055】

【化6】



【0056】

$N_{102.122}[n-C_3F_7BF_3]$

1H NMR (399.65 MHz/ acetone- d_6 , (ppm relative to internal TMS): 1.41 (t, $J=7.3$ Hz, NCH_2CH_3), 3.20 (s, NCH_3), 3.38 (s, OCH_3), 3.59 (q, $J=7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 3.67 (t, $J=4.8$ Hz, OCH_2CH_2N), 3.91 (s, OCH_2CH_2N).

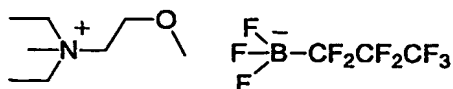
^{19}F NMR (376.05 MHz/acetone- d_6 , (ppm relative to external CCl_3F): -80.3 (s, CF_3), -127.5 (s, CF_3CF_2), 133.7 (s, CF_2B), -152.3 (q, $^1J_{BF}=38.7$ Hz, BF_3).

^{11}B NMR (128.15 MHz/acetone- d_6 , (ppm relative to external $BF_3 \cdot Et_2O$): 0.246 (qt, $^1J_{BF}=40.6$ Hz, $^2J_{BF}=19.0$ Hz).

Anal. Calc. for $C_{11}H_{20}BF_{10}NO$: C, 34.5; H, 5.3; N, 3.7. Found: C, 34.7; H, 5.2; N, 3.7 %.

【0057】

【化7】



【0058】

N_{102.122} [n-C₄F₉BF₃]

¹H NMR (399.65 MHz/ acetone-d₆, (ppm relative to internal TMS): 1.41 (m, NCH₂CH₃), 3.21 (m, NCH₃), 3.38 (m, OCH₃), 3.60 (q, J=7.2Hz, NCH₂CH₃), 3.67 (t, J=4.8Hz, OCH₂CH₂N), 3.91 (s, OCH₂CH₂N).

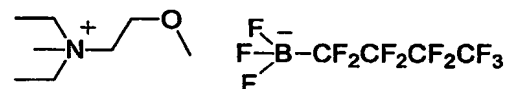
¹⁹F NMR (376.05 MHz/acetone-d₆, (ppm relative to external CCl₃F): -80.9 (s, CF₃), -123.8 (s, CF₃CF₂), 125.8 (s, CF₃CF₂CF₂), 133.1 (s, CF₂B), -152.3 (q, ¹J_{BF}=38.7Hz, BF₃).

¹¹B NMR(128.15 MHz/acetone-d₆, (ppm relative to external BF₃.Et₂O): 0.233 (qt, ¹J_{BF}=40.3Hz, ²J_{BF}=19.0Hz).

Anal. Calc. for C₁₂H₂₀BF₁₂NO: C, 33.3; H, 4.7; N, 3.2. Found: C, 33.6; H, 4.6; N, 3.4 %.

【0059】

【化8】



【0060】

さらに、上記化合物の物性値を以下に示す。

【0061】

【表1】

アンモニウムカチオンからなるイオン性液体の物理化学的性質

塩	d/ g/mL	T _g / ℃	T _d / ℃	T _m / ℃	η/ mPa s	κ/ mS cm ⁻¹
N ₁₀₂₁₂₂ BF ₄	1.20	-97	-26.6	4	426	1.09
N ₁₀₂₁₂₂ n-C ₂ F ₅ BF ₃	1.32	-113	n.d.	n.d.	68.4	3.15
N ₁₀₂₁₂₂ n-C ₃ F ₇ BF ₃	1.37	-112	n.d.	n.d.	88.3	1.88
N ₁₀₂₁₂₂ n-C ₄ F ₉ BF ₃	1.42	-109	n.d.	n.d.	118	1.34

【0062】

表1中において、d, 25℃での密度; T_g, ガラス転移温度; T_c, 結晶化温度; T_m, 融点; η, 25℃での粘度; κ, 25℃での導電率を各々示す。

【0063】

n.d.は検出されなかったことを意味する。

【0064】

以上の結果から、本発明のイオン性液体は、低融点及び低粘度特性を有し、電気化学デバイス及び有機反応の溶媒として優れた性質を有することが明らかになった。

実施例2

(1) トリメチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド(C1:N₁₀₂₁₁₁⁺Br⁻);

ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド(C2:N₁₀₂₁₁₂⁺Br⁻); 及び

トリエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド(C4:N₁₀₂₂₂₂⁺Br⁻)の合成

原料として等モル量のアミン（トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン又はトリエチルアミン）と $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ を無水アセトン中で混合し、オートクレーブにてマイルドな条件下で加温し12時間から72時間反応させる。反応後、生成する4級アンモニウム塩をアセトンにて再結晶を行い、NMRにて各々トリメチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド($\text{N}_{102111}^+\text{Br}^-$)；ジメチルエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド($\text{N}_{102112}^+\text{Br}^-$)；及びトリエチルメトキシエチルアンモニウムブロマイド($\text{N}_{102222}^+\text{Br}^-$)の生成を確認した。

【0065】

ここで得られた臭化物を、アニオン交換樹脂にて水酸化物（各々 $\text{N}_{102111}^+\text{OH}^-$ ； $\text{N}_{102112}^+\text{OH}^-$ ；及び $\text{N}_{102222}^+\text{OH}^-$ ）に転換した。

(2) イオン性液体の合成

実施例1(2)と同様にし、 $\text{H}_{\text{solv.}}[\text{n-C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_{\text{solv.}}$ の水溶液(50mmol)を使用の前に濾過し、等モルの($\text{N}_{102111}^+\text{OH}^-$ ； $\text{N}_{102112}^+\text{OH}^-$ ；又は $\text{N}_{102222}^+\text{OH}^-$)水溶液で中和した。減圧下30～40℃で約20mlにまで濃縮し、下層のイオン性液体を分離し、脱イオン水(10ml)及びトルエン(20ml×2)で洗浄した。得られた下層のイオン性液体を60℃で12時間真空下(0.03mmHg)で乾燥し、目的とするイオン性液体 $\text{N}_{102111}[\text{n-C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ 、 $\text{N}_{102112}[\text{n-C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ 及び $\text{N}_{102222}[\text{n-C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ を各々86%、88%、87%の収率で得た。

【0066】

得られたイオン性液体の物性値を示す。以下において、化学シフト値はTMSを内部標準とした ^1H (400 MHz)及び CCl_3F を外部標準とした ^{19}F (376 MHz)の値である。溶媒は、アセトン- d_6 を用いた。

$\text{N}_{102.111}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$.

元素分析Calc. (Found): C, 31.5 (31.2); H, 5.3 (5.2); N, 4.6 (4.6) %.

^1H NMR: 3.37 (s, 3×3H), 3.40 (s, 3H), 3.76 (s, 2H), 3.94 (s, 2H).

^{19}F NMR: -83.0 (s, CF_3), -135.8 (q, $^2J_{\text{BF}}=19.3\text{Hz}$, CF_2), -153.0 (q, $^1J_{\text{BF}}=39.6\text{Hz}$, BF_3). $\text{N}_{102.112}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$.

元素分析Calc. (Found): C, 33.9 (33.7); H, 5.7 (5.6); N, 4.4 (4.3) %.

^1H NMR: 1.45 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H), 3.28 (s, 2×3H), 3.39 (s, 3H), 3.64 (q, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 3.71 (t, $J=4.8\text{Hz}$, 2H), 3.92 (s, 2H).

^{19}F NMR: -83.0 (s, CF_3), -135.8 (q, $^2J_{\text{BF}}=19.3\text{Hz}$, CF_2), -152.7 (q, $^1J_{\text{BF}}=40.7\text{Hz}$, BF_3). $\text{N}_{102.122}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$.

元素分析Calc. (Found): C, 36.1 (35.8); H, 6.1 (5.9); N, 4.2 (4.1) %.

^1H NMR: 1.41 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2×3H), 3.19 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.59 (q, $J=7.2\text{Hz}$, 2×2H), 3.67 (t, $J=4.8\text{Hz}$, 2H), 3.91 (s, 2H).

^{19}F NMR: -83.0 (s, CF_3), -135.8 (q, $^2J_{\text{BF}}=20.3\text{Hz}$, CF_2), -152.8 (q, $^1J_{\text{BF}}=40.7\text{Hz}$, BF_3). $\text{N}_{102.222}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$.

元素分析Calc. (Found): C, 38.1 (38.1); H, 6.4 (6.4); N, 4.0 (4.0) %.

^1H NMR: 1.37 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 3(3H), 3.38 (s, 3H), 3.56 (q, $J=7.2\text{Hz}$, 3(2H), 3.63 (t, $J=4.8\text{Hz}$, 2H), 3.87 (s, 2H).

^{19}F NMR: -83.0 (s, CF_3), -135.8 (q, $^2J_{\text{BF}}=19.4\text{Hz}$, CF_2), -153.0 (q, $^1J_{\text{BF}}=39.7\text{Hz}$, BF_3).

(3) $\text{N}_{102111}[\text{BF}_4]$ 、 $\text{N}_{102112}[\text{BF}_4]$ 及び $\text{N}_{102222}[\text{BF}_4]$ の調製

$\text{H}_{\text{solv.}}[\text{n-C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]_{\text{solv.}}$ の代わりに $\text{H}_{\text{solv.}}[\text{BF}_4]_{\text{solv.}}$ を使用する以外は上記(2)と同様にして、 $\text{N}_{102111}[\text{BF}_4]$ 、 $\text{N}_{102112}[\text{BF}_4]$ 及び $\text{N}_{102222}[\text{BF}_4]$ を得た。

【0067】

さらに、上記化合物の物性値を以下に示す。

【0068】

【表 2】

Salts	Yield / %	T_g^a / °C	T_m^b / °C	T_d^c / °C	d^d / gcm ⁻³	V_m^e / cm ³ mol ⁻¹	η^f / cP	κ^g / mScm ⁻¹	Λ^h / Scm ² mol ⁻¹
N _{111,102} [C ₂ F ₅ BF ₃]	86	n.d.	30	326	1.37	—	—	—	—
N _{112,102} [C ₂ F ₅ BF ₃]	88	-116	-33	307	1.34	238.1	58	3.83	0.911
N _{122,102} [C ₂ F ₅ BF ₃]	87	-113		322	1.32	252.3	68	3.14	0.792
N _{222,102} [C ₂ F ₅ BF ₃]	90	-98	3	345	1.29	269.1	86	2.36	0.635
N _{111,102} [BF ₄] ⁱ	89		53.9	376	Solid	Solid	Solid	Solid	Solid
N _{112,102} [BF ₄] ⁱ	90	-97	n.d.	377	1.21	181.0	335	1.70	0.308
N _{122,102} [BF ₄] ⁱ	90	-97	4	372	1.20	194.2	426	1.27	0.245
N _{222,102} [BF ₄] ⁱ	92		56.4	372	Solid	Solid	Solid	Solid	Solid

^a加熱しながら DSC で測定したガラス転移温度; ^b加熱しながら DSC で測定した融点; ^cTGA で測定した分解温度;
^d25 °C で 1.0 ml のイオン性液体を秤量して測定された密度; ^e25°Cでのモル体積; ^f25°Cでの粘度; ^g25°Cでの導電率; ^h Λ ,
25°Cでのモル導電率。「—」は、観測されなかったことを示す。n.d.は検出されなかったことを意味する。

【0069】

実施例 3

(1) メチルメトキシエチルピペリジニウムプロマイド (C5:Pi102.1⁺Br⁻);
メチルメトキシエチルピロリジニウムプロマイド (C6:Py102.1⁺Br⁻);
エチルジメチルメトキシメチルアンモニウムプロマイド (C7:N102.112⁺Br⁻);
ブチルジエチルメチルアンモニウムプロマイド (C8: N1224⁺Br⁻); 及び
メチルメトキシメチルピロリジニウムプロマイド (C9: Py101.1⁺Br⁻) の合成。

【0070】

実施例 2 (1) において、アミン (トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン又はトリ
エチルアミン) に代えて N-メチルピロリジンまたは N-メチルピペリジンを使用する以外は
実施例 2 と同様にして、C5 (Pi102.1⁺Br⁻) 及び C6 (Py102.1⁺Br⁻) を合成した。

【0071】

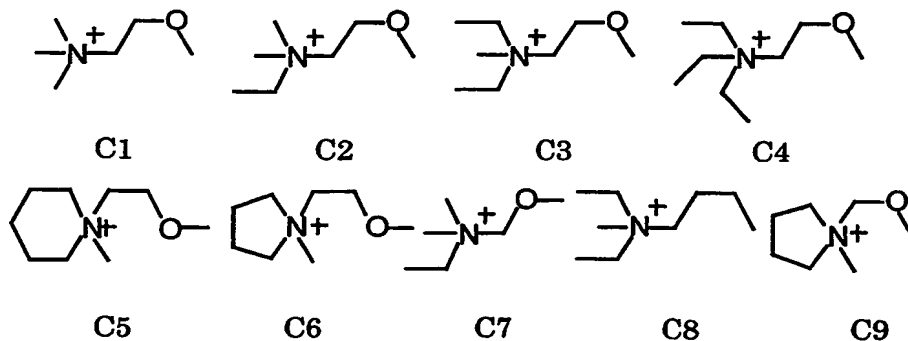
また、実施例 2 (1) において、アミンとしてジメチルエチルアミン、メチルジエチル
アミンまたはメチルピロリジンを、臭素化物として CH₃OCH₂Br、CH₃CH₂CH₂CH₂Br または CH₃
OCH₂Br を各々使用する以外は実施例 2 と同様にして、C7 (N102.112⁺Br⁻)、C8 (N1224⁺Br⁻)
及び C9 (Py101.1⁺Br⁻) を合成した。

【0072】

本発明で使用するアンモニウム (C1~C9) の構造式を以下に示す。

【0073】

【化 9】



【0074】

(2) イオン性液体の合成

実施例1で使用したいずれかのアニオン ($H_{solv}[n-C_2F_5BF_3]_{solv}$, $H_{solv}[n-C_3F_7BF_3]_{solv}$, $H_{solv}[n-C_4F_9BF_3]_{solv}$ または $H_{solv}[BF_4]_{solv}$) 水溶液(50mmol)を使用の前に濾過し、等モルのカチオン(C1~C9のいずれか)水溶液で中和し、以下実施例1(3)と同様にしてイオン性液体を得た。得られたイオン性液体とその物性値を以下の表3に示す

【0075】

【表3】

サンプル カチオン	アニオン	分子量	密度 g/mL	導電率 25 mS/cm	粘度 25 mPas	Tg °C	Tc (Tf) °C	Tm °C	Td °C
N1224	BF ₄	231	-	-	-	n. d.	(160)	165	392
N101.112	C ₂ F ₅ BF ₃	305	1.34	5.35	43.9	n. d.	(11.8)	11.4	287
Py101.1	C ₂ F ₅ BF ₃	317	-	-	-	n. d.	(12.8)	26.7	299
Py102.1	C ₂ F ₅ BF ₃	331	1.36	4.54	52	n. d.	(-35.8)	-4	289
Pi102.1	C ₂ F ₅ BF ₃	345	1.37	2.19	112	n. d.	(-35.8)	-16.5	301
N1224	C ₂ F ₅ BF ₃	331	1.25	2.31	104	n. d.	(0.64)	15.4	320
N102.112	C ₃ F ₇ BF ₃	369	1.40	2.64	70	-113	n. d.	n. d.	291
N102.222	C ₃ F ₇ BF ₃	397	1.36	1.8	91.4	n. d.	(-11.8)	5	351
N102.111	C ₃ F ₇ BF ₃	355	1.41	2.49	75.9	n. d.	(7.3)	24	284
Py102.1	C ₃ F ₇ BF ₃	381	1.43	3.33	62.2	n. d.	(-37.9)	5.2	283
Pi102.1	C ₃ F ₇ BF ₃	395	1.46	0.93	187	n. d.	(-16.1)	21	297
N102.222	C ₄ F ₉ BF ₃	461	1.40	1.13	135	n. d.	(-18.3)	10.7	305
N102.112	C ₄ F ₉ BF ₃	433	1.45	1.5	102	n. d.	-52.7	-27.7	283
Py102.1	C ₄ F ₉ BF ₃	445	1.47	2.1	83.9	-100	-63.2	-13.2	284
Pi102.1	C ₄ F ₉ BF ₃	459	1.40	1.47		-91	-62	-7	298

【0076】

表3中、Tg: ガラス転移点; n. d.: 検出されず; Tc: 結晶化温度、Tf: 凝固点、Tm: 融点、Td: 熱分解点を各々示す。また、導電率と粘度は25°Cで測定した値である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】低融点、低粘度且つ高い導電性を有するイオン性液体を提供する。

【解決手段】 $[\text{BF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})]^-$ （式中、 n は2、3または4を示す）で表される少なくとも1種のアニオンと少なくとも1種のアンモニウムイオンからなるイオン性液体。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-094275
受付番号	50400514396
書類名	特許願
担当官	関 浩次 7475
作成日	平成16年 4月 2日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	301021533
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 1-3-1
【氏名又は名称】	独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2 0 0 4 - 0 9 4 2 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019323

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-094275
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse